

УДК 541.64:547.458.81

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБОВ СИНТЕЗА  
АЦЕТОПРОПИОНАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ХАРАКТЕР  
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

*Б. В. Васильев, Э. П. Гришин, Н. Н. Жегалова,  
Л. П. Малинина, Ю. Л. Погосов*

С помощью рентгеноструктурного анализа и растворимости препаратов АПЦ — триэфиров показано, что в зависимости от способа синтеза они представляют из себя или блок-полимеры, или остатки связанных кислот в них распределены статистически.

Известно, что смешанные сложные эфиры целлюлозы синтезируют действием на целлюлозу смеси двух ангидридов или их хлорангидридов.

В данной работе был предложен ступенчатый способ синтеза ацетопропионатов (АПЦ), по которому препараты частично ацилированной целлюлозы, содержащие в связанном состоянии одну из карбоновых кислот, обрабатывали ангидридом второй кислоты до получения триэфира. При этом предполагалось, что распределение остатков карбоновых кислот как в элементарном звене целлюлозы, так и в макромолекуле в целом должно отличаться от распределения заместителей в АПЦ, синтезированных традиционными методами.

Исходя из сказанного выше, исследование влияния способов синтеза смешанных сложных эфиров целлюлозы, в частности АПЦ, на распределение заместителей имеет не только научное, но и практическое значение, поскольку от этого в значительной степени зависят такие ценные свойства, как растворимость, физико-механические показатели и другие.

В данной работе исследовано влияние способа синтеза АПЦ на распределение в нем остатков связанных кислот методом рентгенографии. Кроме того, было проведено исследование структуры сложных эфиров, синтезированных путем частичной этерификации целлюлозы уксусным, пропионовым и масляным ангидридами.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали частично ацетилированные, пропионилированные и бутирированные препараты целлюлозы, а также АПЦ, полученные следующими способами: 1) обработкой частично ацетилированной целлюлозы пропионовым ангидридом и частично пропионилированной целлюлозы уксусным ангидридом; 2) одновременным действием на активированную целлюлозу смесей уксусного и пропионового ангидридов.

В обоих способах реакцию ацилирования проводили в среде метиленхлорида в присутствии хлорной кислоты. Первый способ синтеза АПЦ включает в себя две стадии. Первая стадия состоит в получении препаратов частично ацилированной целлюлозы. Для этого целлюлозу, активированную уксусной или пропионовой кис-

Таблица 1

## Химический состав смешанных АПЦ

Состав образцов, полученных по способу 1				Состав образцов, полученных по способу 2	
$\gamma_{C_2H_5COOH}$	$\gamma_{CH_3COOH}$	$\gamma_{CH_3COONa}$	$\gamma_{C_2H_5COONa}$	$\gamma_{C_2H_5COOH}$	$\gamma_{CH_3COONa}$
а	б	а	б		
270	30	—	—	250	50
—	—	40	260	200	100
250	50	—	—	150	150
—	—	50	250	130	170
240	60	—	—	100	200
—	—	60	240	50	250
200	100	—	—		
—	—	107	193		
190	110	—	—		
—	—	110	190		
170	130	—	—		
—	—	147	153		
150	150	—	—		
—	—	150	150		
145	155	—	—		
—	—	160	140		
104	196	—	—		
—	—	190	110		
95	205	—	—		
—	—	205	95		
48	252	—	—		
—	—	247	53		
44	256	—	—		
—	—	270	30		

Приложение. а и б показывают последовательность обработки ангидридом при синтезе.

лотой, обрабатывали реакционной смесью, содержащей уксусный или пропионовый ангидрид соответственно до заданного содержания связанный кислоты. При этом отношение жидкой фазы к твердой было равно 10, хлорную кислоту брали в количестве 0,5% от веса целлюлозы, температура реакции составляла 20°. После окончания реакции препараты частично ацилированной целлюлозы осаждали, отмывали и высушивали известными способами. В полученных препаратах методом Оберштата определяли содержание связанный кислоты. Вторая стадия синтеза АПЦ заключалась в обработке частично ацилированной целлюлозы соответствующим ангидридом. При этом, чтобы провести реакцию до конца, препараты с содержанием связанный кислоты при степенях замещения  $\gamma < 100$  высушивали на воздухе до влажности 10–12%, а препараты с  $\gamma > 100$  высушивали в вакууме и оставляли для набухания в метиленхлориде на 12–15 час. Вторую стадию ацилирования, как впрочем и реакцию по способу 2, заканчивали при отсутствии в ИК-спектрах пленок эфиров целлюлозы полосы валентных колебаний ОН-групп.

Синтезированные двумя способами АПЦ в виде триэфиров целлюлозы анализировали на содержание связанных карбоновых кислот [1, 2] (табл. 1).

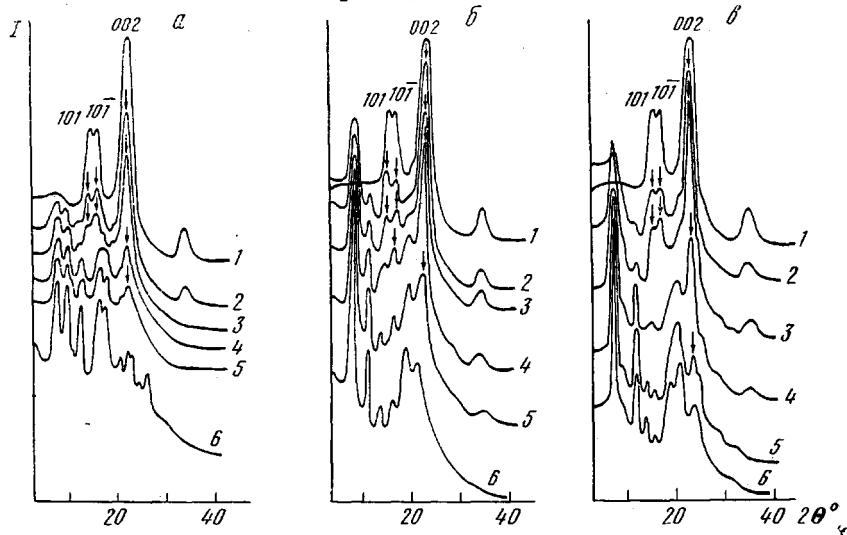
Изучение структуры эфиров целлюлозы проводили рентгенографическим методом. Аппаратура и методика были такими же, как в [3]. При этом с целью повышения разрешающей способности образцы, обычно имеющие после синтеза аморфизованное строение, подвергали кристаллизации путем термообработки препаратов. Отжиг гомоэфиров целлюлозы проводили при температурах кристаллизации триацетата (ТАЦ) (220°), трипропионата (180°) и трибутирате целлюлозы (160°) в течение 30 мин. Смешанные АПЦ кристаллизовали при 200° в течение 3 час. Эти условия были найдены опытным путем при прогревании механической смеси ТАЦ и трипропионата целлюлозы (ТПЦ).

## Результаты и их обсуждение

Из рисунка видно, что начиная с  $\gamma = 100$ , в препаратах, кроме нативной целлюлозы, характеризуемой своим комплексом рефлексов на рентгенограмме, проявляется вторая кристаллическая фаза. На это указывает появление на дифракционных кривых добавочных рефлексов, относящихся

к соответствующему триэфиру целлюлозы, что качественно согласуется с данными работ [4–6].

Можно полагать, что образцы первичных эфиров с различной  $\gamma$ , кроме целлюлозы и соответствующего триэфира, содержат в своем составе участки макромолекул с частично замещенными ангидроглюкозными звеньями. Однако они в силу своего нестереорегулярного строения являются аморфными и на рентгенограммах проявляются в виде фона. Преобладающими же в этих образцах являются кристаллические фазы целлюлозы и соответствующего триэфира. Из рисунка также видно, что с ростом степени замещения на дифрактограммах возрастает интенсивность рефлексов, принадлежащих триэфиру и соответственно уменьшается интенсивность рефлексов целлюлозы I. Таким образом, частично ацилированная целлюлоза



Дифрактограммы ацетатов (a), пропионатов (б) и бутиратов целлюлозы (в) с  $\gamma$ , равной:

а: 1 — 0, 2 — 100, 3 — 150, 4 — 190, 5 — 250, 6 — 300; б: 1 — 0, 2 — 100, 3 — 150, 4 — 200, 5 — 250, 6 — 300; в: 1 — 0, 2 — 90, 3 — 130, 4 — 200, 5 — 250, 6 — 300. Рефлексы, помеченные стрелками, относятся к целлюлозе I; остальные рефлексы принадлежат соответствующему триэфиру

является в основном двухфазной системой, состоящей из триэфира и нативной целлюлозы, в которой заместители вдоль цепи макромолекулы распределены неравномерно.

Дальнейшее подтверждение того, что при ацилировании целлюлозы I распределение заместителей вдоль цепи макромолекулы идет неравномерно, можно видеть, если исследовать структуру АПЦ, полученных ступенчатым способом. Из табл. 2, видно, что характер рентгенограмм зависит от соотношения остатков связанных кислот в АПЦ. При соотношении между ними, близком к единице, на рентгенограммах наблюдается наложение двух групп рефлексов, характерных как для ТАЦ, так и для ТПЦ. При изменении соотношения заместителей в ту или другую сторону рефлексы, относящиеся к одной из этих фаз, исчезают, и рентгенограмма становится аналогичной рентгенограмме ТАЦ и ТПЦ.

Таким образом, АПЦ, полученные по способу 1, независимо от соотношения связанных кислот являются в основном двухфазными системами, состоящими преимущественно из ТАЦ или ТПЦ.

Чтобы судить о распределении заместителей АПЦ, содержащих фазы ТАЦ и ТПЦ, определяли растворимость образцов. В качестве растворителя применяли ацетон, так как он растворяет ТПЦ и не растворяет ТАЦ. Оказалось, как и предполагали, что все образцы, полученные ступенчатым способом, не растворялись в ацетоне. Это указывает на то, что макромолеку-

Таблица 2

Межплоскостные расстояния  $d$  (Å) эфиров целлюлозы

Индекс ( $hkl$ )	ТАЦ	АПЦ с $\gamma\text{CH}_3\text{COOH}$ , равной					ТПЦ
		250	200	150	100	50	
140	—	—	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3
10,60	10,60	10,8	10,6	—	—	—	—
210	8,41	8,54	8,48	8,49	8,40	—	—
—	—	—	7,93	7,90	7,93	7,93	7,93
310	6,54	6,60	6,55	6,60	—	—	—
—	—	—	—	—	6,40	6,40	6,39
—	—	—	—	—	5,26	5,26	5,26
(410) (220)	5,15	5,07	5,05	5,02	—	—	—
320	4,89	4,90	4,90	4,84	4,82	—	—
—	—	—	—	—	4,58	4,56	4,54
—	—	—	—	4,18	4,18	4,20	4,17
600	4,13	4,13	4,13	—	—	—	—
(520) (430)	3,78	3,81	3,84	4,02	—	—	—
322	3,28	3,28	3,28	—	—	—	—

Таблица 3

## Межплоскостные расстояния трехзамещенных и смешанных эфиров целлюлозы

ТПЦ	АПЦ с $\gamma\text{CH}_3\text{COOH}$ , равной					ТАЦ
	50	130	170	200	250	
11,3	11,3	11,3	11,02	10,9	10,8	10,55
7,93	7,91	7,90	8,99	8,99	8,69	8,41
6,39	6,39	6,38	6,95	6,96	6,89	6,54
5,26	5,30	5,30	5,60	5,59	5,17	5,15
4,54	4,55	4,56	4,90	4,96	4,92	4,89
4,17	4,17	4,18	4,27	4,30	4,26	4,13
—	—	—	3,95	3,89	3,89	3,78

лы таких АПЦ состоят из периодически чередующихся фрагментов ТАЦ и ТПЦ и представляют собой типичные блок-сополимеры.

Однако образцы, полученные по способу 2, растворяются в ацетоне. Очевидно, в этих АПЦ остатки связанных кислот имеют иной характер распределения. В свете этого представляет интерес исследовать структуру препаратов, синтезированных по способу 2.

Как видно из табл. 3, АПЦ, синтезированные путем одновременного действия обоих ангидридов на целлюлозу, дают изоморфную кристаллическую структуру. При этом наблюдается своеобразная особенность в образовании смешанной кристаллической структуры АПЦ. Так, при содержании связанной пропионовой кислоты  $\gamma\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} \geq 170$  параметры кристаллической решетки смешанного эфира полностью совпадают с параметрами решетки ТПЦ. Если же смешанный эфир содержит связанной уксусной кислоты  $\gamma\text{CH}_3\text{COOH} \geq 170$ , то рентгенограмма его характеризуется рефлексами, свойственными ТАЦ, но смешенными в область меньших углов  $2\theta^\circ$ . Это указывает на то, что кристаллическая решетка АПЦ при  $\gamma\text{CH}_3\text{COOH} \geq 170$  несколько расширена по сравнению с ТАЦ. Такое поведение кристаллической решетки смешанных эфиров целлюлозы с различным соотношением замещающих групп может быть объяснено следующим образом. Решетка АПЦ, содержащего большую долю остатков пропионовой кислоты, сохраняет «каркас» ТПЦ, так как инкремент объема уксуснокислотного остатка меньше и он легко встраивается в такую несколько «разрыхленную»

структуре. Если же в смешанном эфире преобладает содержание ацетильных групп, то кристаллическая решетка его стремится сохранить структуру ТАЦ. Однако ввиду большого объема пропионовой кислоты, последний, встраиваясь в каркас решетки ТАЦ, расширяет ее. Это и проявляется на смещении рефлексов ТАЦ в область больших межплоскостных расстояний. Таким образом, образование однофазной кристаллической системы при получении смешанных АПЦ по способу 2 указывает на статистическое распределение обоих заместителей.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
25 V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Смыслова, Е. А. Емелин, Т. П. Ямщикова, Заводск. лаб., 33, 568, 1967.
2. Д. П. Миронов, В. Н. Миронова, В. В. Жарков, Ж. аналит. химии, 24, 289, 1969.
3. В. С. Домкин, Б. В. Васильев, В. А. Петренко, М. В. Прокофьева, Высокомолек. соед., Б11, 873, 1969.
4. Д. Крюгер, Ацетилцеллюлоза и другие органические эфиры целлюлозы, ГОНТИ НКТП, 1938.
5. R. E. Glegy, D. Luogerick, R. R. Pargetter, J. S. Salzer, R. S. Warburton, J. Polymer Sci., 6, A-2, 745, 1968.
6. Е. В. Герт, Диссертация, 1972.